



РСТ/ЕР98/03204
091424760



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(РОСПАТЕНТ)

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

рег.№ 20/14-308

14 июля 1998 года

С П Р А В К А

REC'D 09 SEP 1998

М.Р.О РСТ

Федеральный Институт промышленной собственности

Федеральный институт промышленной собственности РОССИЙСКОГО АГЕНТСТВА по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение № 97109619, поданной в мае месяце 30 дня 1997 года.

Название изобретения: Способ получения пористого углеродного изделия и пористое углеродное изделие, полученное этим способом.

Заявитель (и): Акционерное общество закрытого типа "Карбид" (АОЗТ "Карбид").

Действительные авторы: АВАРБЭ Роберт Густавович,
ГОРДЕЕВ Сергей Константинович,
ГРЕЧИНСКАЯ Алла Владиленовна,
КРАВЧИК Александр Ефимович,
КУКУШКИНА Юлия Александровна,
МАЗАЕВА Татьяна Васильевна,
СОКОЛОВ Василий Васильевич.

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Уполномоченный заверить копию
заявки на изобретение

Г.Ф.Востриков
Заведующий отделом

МПК 6 ВО1 J 28/18

Способ получения пористого углеродного изделия и изделие, полученное этим способом

Изобретение относится к области получения пористых углеродных материалов, содержащих два вида пор - поры с размером менее 10 нм - обеспечивающие адсорбирующую способность и поры с размером более 100 нм - обеспечивающие транспорт целевого компонента к порам, активно участвующим в процессе адсорбции, и может найти применение в различных областях техники, связанных с адсорбционными процессами, таких как электротехника, медицина и др.

В практической деятельности, особенно за рубежом, в настоящее время распространены следующие термины:

- для пористости с размером пор более 100 нм - «транспортная пористость или макро пористость»;
- для пористости с размером пор менее 10 нм - «нанопористость».

Указанные термины использованы для раскрытия сущности настоящего изобретения.

При разработке адсорбционных материалов параметрами, подлежащими оптимизации, являются:

- 1) технологичность изготовления из них рабочих элементов устройств;
- 2) создание большого количества пор, отличающихся размером, обеспечивающих эффективный процесс адсорбции;
- 3) механическая прочность;
- 4) повышенная теплопроводность, позволяющая использовать эти материалы в криоадсорбционных откачных элементах.

Одним из перспективных направлений в этой области является создание технологии изготовления адсорбционных материалов, предусматривающей формирование объема нанопор и транспортной пористости по различным независимым механизмам, что позволяет направленно регулировать параметры их пористой структуры.

Известен способ получения пористого углеродного изделия [1]. Способ заключается в формировании или экструдировании пасты, состоящей из порошка карбида кремния и промышленных синтетических смол в качестве связующего для получения требуемого изделия. При этом формируется транспортная пористость материала с размером пор более 100нм. Затем проводят карбонизацию в инертной атмосфере для обеспечения механической прочности изделия и повышения однородности его строения. Далее изделие под-

вергается термохимической обработке хлором при $T=900-1000^{\circ}\text{C}$ для превращения карбидного материала в углеродный. При этом в объеме изделия формируется нанопористая структура в размером пор менее 10 нм.

Использование полимерной смолы в качестве связующего не позволяет достичнуть высокой механической прочности из-за низкой механической прочности карбонизированной смолы. Процесс деструкции смолы сопровождается образованием углерода, который также участвует в процессе формирования нанопористости, однако практически размер такой пористости не регулируется. В итоге не удается получить материалы с заданными адсорбционными свойствами.

Изделие, полученное известным способом, представляет собой углеродный материал, скрепленный продуктами карбонизации смолы с объемом пористости 65-75% об. При этом часть пор - 30-32% об. является транспортной и имеет размеры пор более 100 нм, а остальные поры - менее 10 нм.

Применение изделий, полученных известным способом, ограничено из-за невозможности получения регулируемых по размеру нанопор, регулируемого объемного содержания как транспортной, так и нанопористости.

Задачей настоящего изобретения является преодоление указанных недостатков, а именно создание технологии, позволяющей получить углеродные пористые изделия с заданными размерами нанопор, объемом пор, их распределением в объеме изделия. Заявляемая технология позволяет получить изделия заданной формы (в том числе, достаточно сложной) и размеров, требующие минимальной механической обработки.

Заявляемое решение включает два объекта, связанные единым изобретательским замыслом - способ и изделие, получаемой этим способом.

Способ, согласно изобретению, включает следующие стадии:

- 1) формование заготовки с транспортной пористостью из частиц карбида или карбидов элементов из ряда, включающего элементы III, IV, V и VI групп Периодической системы Д.И.Менделеева; в виде жесткого углеродсодержащего каркаса, содержащего в своей структуре частицы карбида или карбидов, выбранных из указанного ряда и расположенных в предварительно установленном порядке, обеспечивающем получение на следующих стадиях заданной нанопористости по размерам, объему и распределению пор в объеме изделия;
- 2) образование нанопористости в объеме полученной на 1-й стадии заготовки путем термохимической обработки ее в

среде газообразного хлора при повышенных температурах в интервале 500 - 1100 °C.

Современные представления о структуре углеродных материалов, указывают на то, что нанопоры, образующиеся в процессе термохимической обработки сформированы плоскостями углерода, имеют форму щелей, ширина которых зависит от типа карбида, использованного для формования заготовки с транспортной пористостью.

Эти теоретические представления хорошо согласуются с экспериментальными данными, позволившими авторам выявить следующую зависимость:

$$X = Z * \frac{1-R}{R} \quad (1);$$

где X - заданный размер нанопор, нм

Z - экспериментальный коэффициент, установленный для ряда карбидов элементов из ряда, образованного III, IV, V и VI группами Периодической системы, равный 0,65-0,75 нм

$$R = \frac{v M_c \rho_k}{M_k \rho_c}$$

при M_c - молекулярная масса углерода, г/моль

M_k - молекулярная масса карбида, г/моль

ρ_k - плотность карбида, г/см³

ρ_c - плотность углерода, г/см³

v - число атомов углерода в молекуле карбида.

Серия предварительных опытов позволила в практической деятельности, задаваясь заранее требуемой величиной размера нанопор, выбрать для достижения указанной цели необходимый карбид.

Выбрав соответствующий вид карбида далее его частицы (порошок) формуют в виде промежуточного изделия с пористостью в интервале 30 - 70% об. любым известным методом, например, прессованием с временным связующим или без него, шликерным литьем или шликерным наливом. Заключительной стадией формования, в ходе которого получают заготовку с механической прочностью при сжатии не менее 10 МПа и требуемой транспортной пористостью является обработка промежуточного изделия в среде

газообразного углеводорода или смеси углеводородов при температуре, превышающей температуру их разложения.

Возможно использование природного газа и/или, по крайней мере, одного углеводорода из группы, включающей ацетилен, метан, этан, пропан, пентан, гексан, бензол и их производные.

В указанных условиях происходит разложение углеводорода по реакции:



и осаждение образовавшегося пироуглерода на поверхности и в объеме в порах промежуточного изделия.

Указанный интервал начальной пористости связан с тем, что при пористости менее 30 % не удается получить в изделии необходимого объема транспортных пор, обеспечивающих доступ адсорбтива к нанопорам, в которых происходит процесс адсорбции.

При пористости более 70% изделие не обладает удовлетворительной механической прочностью.

Предпочтительной является величина 35 - 50 %об., вследствие того, что она легко достигается всеми доступными методами формования заготовки и обеспечивает более оптимальное соотношение объемов транспортных и нанопор в изделии.

Расчет конкретной величины пористости промежуточного изделия, необходимой для получения заданного объема нанопор, выполняют, используя следующую зависимость:

$$\varepsilon_o = \left(1 - \frac{V_{\text{пп}}}{\sum_{i=1}^n \varphi_i K_i} \right) * 100 \quad (3)$$

где ε_o - пористость промежуточного изделия, % об.

φ_i - объемная доля i - го карбида в смеси порошков

$V_{\text{пп}}$ - заданная объемная доля нанопор в конечном изделии.

$$K_i = 1 - \frac{v M_c \rho_{K_i}}{M_{K_i} \rho_c}$$

где M_c - молекулярная масса углерода, г/моль

M_{K_i} - молекулярная масса i - го карбида, г/моль

ρ_c - плотность углерода, г/см³

ρ_{K_i} - плотность i - го карбида г/см³

v - число атомов углерода в молекуле карбида

n - количество карбидов в смеси.

Продолжительность обработки в среде контролируется изменением массы изделия. При изменении массы по крайней мере на 3% уже достигается прочность достаточная для использования изделия в качестве адсорбционных элементов, электродов конденсаторов, мембран для хроматографии.

Обычно процесс заканчивают при изменении массы на 3 - 20%, что обеспечивает необходимую прочность изделия и наличие транспортной пористости. Нижняя и верхняя границы обусловлены применением карбидов из указанного ряда с различной плотностью.

На практике используют экспериментальную зависимость, позволяющую для данного вида карбида, при заданной величине прочностных свойств получить необходимую величину транспортной пористости, которая в зависимости от рабочего вещества, находящегося в порах, может определять кинетику процесса. Указанная зависимость имеет вид:

$$\Delta m = Q (\varepsilon_0 - V_{tr}) / (1 - \varepsilon_0) ; \quad (4)$$

где :

Δm - относительное изменение массы промежуточного изделия, г/г

ε_0 - пористость промежуточного изделия, % об

V_{tr} - заданное объемное содержание транспортных пор, % об

$$Q = \frac{\rho_c}{\rho_{cm}},$$

где ρ_c - плотность углерода, г/см³

ρ_{cm} - плотность смеси карбидов, г/см³.

Для получения изделия с нанопорами различных размеров, позволяющими реализовать избирательную фильтрацию и адсорбцию, выбирают не один, а несколько карбидов, используя формулу (1) и следующую зависимость, также подтвержденную экспериментально, позволяющую определить долю каждого карбида в смеси, которая необходима для изготовления такого изделия:

$$\psi_i = \frac{K_i \varphi_i}{\sum_{i=1}^n K_i \varphi_i} ; \quad (5)$$

где ψ_i - объемная доля нанопор размером X_i в общем объеме нанопор.

φ_i - объемная доля i -го карбида в смеси порошков.

п - количество карбидов.

$$K_i = 1 - \frac{v M_c \rho_{K_i}}{M_{K_i} \rho_c},$$

где M_c - молекулярная масса углерода, г/моль

M_{K_i} - молекулярная масса i - го карбида, г/моль

ρ_c - плотность углерода, г/см³

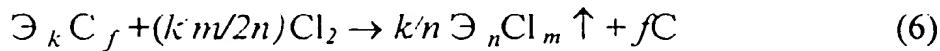
ρ_{K_i} - плотность i - го карбида г/см³

v – число атомов углерода в молекуле карбида.

Для получения равномерно распределенных в объеме изделия нанопор формуют шихту с равномерно распределенными в ней порошками различных карбидов (однородная смесь), если необходимо получить нанопоры, распределенные в объеме в заданном порядке, любым из известных методов готовят шихту с распределенными в ней частицами в соответствии с заданным порядком, например, по-слойно.

По окончании формования получают заготовку в виде жесткого углеродного каркаса , в объеме которой сформирована транспортная пористость ,позволяющая на стадии термохимической обработки получить однородные нанопоры заданного размера.

Для формирования нанопористости полученную заготовку подвергают термохимической обработке хлором при $T = 500 - 1100$ °С . Нанопористость образуется при удалении летучих хлоридов карбидообразующих элементов в соответствии с реакцией:



где $\mathcal{E}_k C_f$ - первичный карбид;

k, f, n, m - стехиометрические коэффициенты.

Обработку осуществляют до прекращения изменения массы заготовки.

Готовое изделие, полученное заявлением способом, имеет заданную форму и размеры, структурно представляет собой пористый углеродный каркас с транспортной пористостью, полученной на стадии формования, равной 10-55 % и нанопористостью, объемом 15-50 %. Изделие содержит один или несколько типов нанопор, каждый из которых характеризуется узким распределением по размерам: отклонение от среднего значения для каждого типа пор не превышает 10 %. Содержание углерода в каркасе превышает 95 % масс., предпочтительно 99 % масс., т.е. практически полученное из-

делие состоит из чистого углерода и имеет значительную прочность, позволяющую повысить срок службы и расширить диапазон применения в условиях, требующих сохранения формы изделия при эксплуатации.

В результате выбора соответствующих карбидов и проведения формования в условиях, предварительно определенных из установленных авторами зависимостей, в конечном итоге получают изделие с размером нанопор, их объемом и распределением, соответствующими задаче, решаемой при эксплуатации изделия.

В качестве возможных методов формования, применяемых для реализации данного способа, можно привести прессование, шликерное литье, шликерный налив.

Сформованное промежуточное изделие подвергают обработке в среде, по крайней мере одного углеводорода из ряда, содержащего ацетилен, метан, этан, пропан, пентан, гексан, бензол и их производные. При использовании углеводородов из указанного ряда оптимальным является интервал температур 550-1200°C. Именно в этом интервале находятся температуры разложения указанных углеводородов. Возможно использование природного газа, при этом целесообразно поддерживать температуру в интервале 750-950°C.

Хлорирование проводят таким же образом, как и в известном решении, выбирая при этом температуру в интервале 500-1100°C в зависимости от природы исходных карбидов. В этих условиях полностью удаляются из изделия легучие хлориды карбиообразующих элементов в соответствии с реакцией (5).

Заявляемое решение поясняется следующими примерами.

Пример 1.

Пример изготовления изделия в виде таблетки размером $d = 20$ мм, $h = 5$ мм с размером нанопор $0,8$ нм и их объемом $0,3 \text{ см}^3/\text{см}^3$ равномерно распределенных в объеме, пригодного для поглощения бозола из воздуха. Для получения изделия на основе предварительно полученной зависимости (1) для $X = 0,8$ нм выбран порошок карбида титана. Из порошка карбида титана, с размером частиц 20 мкм формуют промежуточное изделие методом прессования с временным связующим (используют этиловый спирт) на гидравлическом прессе П-125 при давлении $300 \pm 10 \text{ кгс/см}^2$.

Для получения заданного объема нанопор ($V_{\text{нп}} = 0,3 \text{ см}^3/\text{см}^3$) пред прессованием определяют необходимую величину пористости промежуточного изделия, используя соотношение (3) :

при $M_c = 12 \text{ г/моль}$; $\varphi_i = 1$; $\rho_c = 2,2 \text{ г/см}^3$; $n = 1$;

$M_k = M_{TiC} = 60 \text{ г/моль}$; $\rho_k = \rho_{TiC} = 4,92 \text{ г/см}^3$

$$\text{получаем: } \varepsilon_0 = \left(1 - \frac{0,3}{1 - 0,448}\right) \cdot 100 = 45\%$$

Количество порошка TiC, необходимого для получения промежуточного изделия заданного размера и полученной величиной пористости рассчитывают по следующей зависимости :

$$m = \rho_k (100 - \varepsilon_0) \cdot V / 100$$

$$\text{где } V - \text{объем изделия, } V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h, \text{ см}^3$$

d - диаметр заготовки, 2 см

h - высота заготовки, 0,5 см

$$\text{отсюда: } m = 4,93(100 - 45) \cdot \frac{3,14 \cdot 2^2}{4} \cdot 0,5 = 4,26 \text{ г}$$

Для приготовления шихты к порошку TiC в количестве 4,26 г добавляют этиловый спирт в количестве 10% от массы порошка. После прессования промежуточное изделие сушат при $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ в течение 1-1,5 часов до полного удаления временного связующего. Затем осуществляют введение углерода в заготовку путем термической обработки в среде природного газа при атмосферном давлении. Перед осуществлением данной технологической стадии рассчитывают необходимые изменения массы заготовки по формуле (4), задавая транспортную пористость равной 25 % об.

$$\text{Тогда } \Delta m = \left[\frac{0,406 \cdot (45 - 25)}{100 - 45} \right] \cdot 100 \approx 15\%$$

Введение пироуглерода осуществляют в проточном кварцевом реакторе при температуре 850°C в течение 12 часов до изменения массы на 15% .

После этого образец хлорируют. Хлорирование осуществляют в проточном изотермическом кварцевом реакторе при температуре 650°C в течение 4 часов. Затем проводят продувку реактора аргоном при температуре 800°C для удаления из зоны реактора и внутренней поверхности образца избытка хлора.

Свойства полученного материала представлены в таблице.

Пример № 2.

Пример изготовления изделия диаметром 30 мм и высотой 5 мм и нанопорами размером 0,8 и 2,1 нм, распределенными равномерно в объеме изделия. Для получения изделия на основе предварительно полученной зависимости(1) для $X_1 = 0,8$ нм выбран порошок карбида титана, а для $X_2 = 2,1$ нм выбран порошок карбида молибдена.

Для обеспечения равного объемного содержания нанопор обоих размеров используют смесь, содержащую 40% об. карбида молибдена и 60% карбида титана, что определяют по формуле (5). Необходимое количество указанных карбидов рассчитывают следующим образом:

$$\rho_{\text{см}} = \varphi_1 \cdot \rho_1 + \varphi_2 \cdot \rho_2$$

где φ_1, φ_2 - объемное содержание карбида титана и карбида молибдена соответственно ($\varphi_1 = 0,4$, $\varphi_2 = 0,6$);

ρ_1, ρ_2 - плотность карбида титана и карбида молибдена соответственно ($\rho_1 = 8,9 \text{ г/см}^3$, $\rho_2 = 4,93 \text{ г/см}^3$),

$$\text{откуда } \rho_{\text{см}} = 0,4 \cdot 8,9 + 0,6 \cdot 4,93 = 6,52 \text{ г/см}^3$$

откуда массовая доля карбида молибдена:

$$\alpha_1 = 0,4 \cdot \frac{8,9}{6,52} = 0,55 \text{ вес.ч.}$$

а карбида титана:

$$\alpha_2 = 0,6 \cdot \frac{4,93}{6,52} = 0,45 \text{ вес.ч.}$$

Шихту готовят и прессуют в условиях примера № 1.

Для получения изделия заданной формы и размеров необходима навеска, рассчитываемая в соответствии со следующей зависимостью:

$$m = \rho_{\text{см}} (100 - \varepsilon_0) \cdot V / 100$$

где $\rho_{\text{см}}$ - плотность смеси карбидов:

ε_0 - пористость промежуточного изделия, % об.;

$$V - \text{объем изделия, см}^3, V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h$$

d - диаметр изделия, 3 см;

h - высота изделия, 0,5 см.

Необходимую пористость промежуточного изделия выбирают, исходя из соотношения (3).

Подставляя указанные величины при заданном суммарном объеме нанопор, равном $0,4 \text{ см}^3 / \text{см}^3$:

$$\varepsilon_0 = (100 - \frac{0,4}{(1 - \frac{12 \cdot 8,9}{2,2 \cdot 203}) \cdot 0,4 + (1 - \frac{12 \cdot 4,9}{2,2 \cdot 60}) \cdot 0,6}) \cdot 100 \approx 35 \% \text{ об}$$

откуда необходимая масса навески:

$$m = 6,52 (100 - 35) \cdot \frac{3,14 \cdot 2^2}{4} \cdot 0,5 / 100 = 6,65 \text{ г}$$

Полученное промежуточное тело подвергают термической обработке в условиях Примера № 1. Введение пироуглерода осуществляют в условиях Примера № 1 до изменения массы изделия на 7%, которое определяют по формуле (4) при условии

$$V_{\text{тр}} = 20 \% \text{ об.}$$

$$\Delta m = \frac{0,307(35 - 20)}{100 - 35} \cdot 100 = 7\%$$

Хлорирование полученной заготовки производят в условиях Примера № 1.

Свойства образцов, полученных в Примерах №1 и №2, представлены в Табл.

Таблица

№ примера	Состав смеси карбидов, % масс	Суммарный объем пор, ¹⁾ V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{см}^3$	Объем нанопор, ²⁾ $V_{\text{пп}}$, $\text{см}^3/\text{см}^3$	Объем транспортных пор, ³⁾ $V_{\text{тп}}$, $\text{см}^3/\text{см}^3$	Размер пор, ⁴⁾	
					x_1	x_2
1	100% масс TiC	0,56	0,29	0,27	0,75-0,90	-
2	55%Mo ₂ C+45%TiC	0,62	0,41	0,21	0,75-0,90	1,9-2,25

Примечание:

1. Суммарный объем пор определен гидростатическим методом по ГОСТ 473.4 - 81.

2. Объем нанопор определен экссикаторным методом по адсорбции бензола в статических условиях [2].

3. Объем транспортных пор определен по формуле

$$V_{\text{тп}} = V_{\Sigma} - V_{\text{пп}}.$$

4. Определение размера нанопор осуществляли методом газовой порометрии.

Представленные данные позволяют сделать вывод о создании нового способа получения пористого углеродного изделия, содержащего транспортные поры и нанопоры с регулируемыми размерами и распределением нанопор в его объеме, а также объемным содержанием обоих видов пористости. Изделия, согласно изобретению, могут найти широкое применение для поглощения и микродозирования веществ, очистки и разделения криогенных жидкостей и газовых смесей, в качестве высокопористых электродных материалов и т.п., благодаря наличию в них пористости требуемых размеров.

Заявленный способ, помимо указанных преимуществ, технологичен, т.к. обеспечивает получение изделий сложной формы с минимальной механической обработкой, в частности такой формы, которую невозможно получить известными методами. Благодаря высокой механической прочности изделия, согласно изобретению,

могут эксплуатироваться в условиях, требующих сохранения формы.

Источники, использованные при составлении описания

1. Бреславец К.С. и др. Использование трубчатых изделий в криоадсорбционных насосах // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности.- М., Наука, 1983 г. - с.243.
2. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники.- М., Химия, 1984 г.- с.33.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления пористого углеродного изделия, включающий стадии формования заготовки с транспортной пористостью и образования в ней нанопор путем термохимической обработки, отличающийся тем, что заготовку с транспортной пористостью формуют в виде жесткого углеродсодержащего каркаса, содержащего в своей структуре частицы карбида или карбидов, выбирая и располагая их в порядке, обеспечивающем получение заданных размера нанопор, объема пор и их распределения в изделии.

2. Способ изготовления пористого углеродного изделия по п.1, отличающийся тем, что в качестве карбида или карбидов используют карбиды элементов из ряда, включающего III, IV, V или VI группы Периодической Системы Менделеева.

3. Способ по любому из п.1 или 2 отличающийся тем, что карбид или карбиды выбирают на основе заданного размера нанопор от физико-химических констант карбида:

$$X = Z * \frac{1 - R}{R}$$

$Z = 0,65 - 0,75$ нм

X - заданный размер нанопор, нм

$$R = \frac{v M_c \rho_K}{M_K \rho_c}$$

при M_c - молекулярная масса углерода, г/моль

M_K - молекулярная масса карбида, г/моль

ρ_K - плотность карбида, г/см³

ρ_c - плотность углерода, г/см³

v - число атомов углерода в молекуле карбида.

4. Способ по любому из п.1 - 3, отличающийся тем, что состав смеси порошков карбидов выбирают исходя из требуемого распределения нанопор по размерам, используя соотношение:

$$\Psi_i = \frac{K_i \varphi_i}{\sum_{i=1}^n K_i \varphi_i}$$

где Ψ_i - объемная доля нанопор размером X_i в общем объеме нанопор.

φ_i - объемная доля i -го карбида в смеси порошков.

n - количество карбидов.

$$K_i = 1 - \frac{v M_c \rho_{K_i}}{M_{K_i} \rho_c},$$

где M_c - молекулярная масса углерода, г/моль

M_{K_i} - молекулярная масса i -го карбида, г/моль

ρ_c - плотность углерода, г/см³

ρ_{K_i} - плотность i -го карбида г/см³

v - число атомов углерода в молекуле карбида.

5. Способ по любому из пп.1 - 4 отличающийся тем, что стадия формования включает формирование промежуточного изделия из порошков карбида или карбидов и последующую обработку его в среде газообразного углеводорода или смеси углеводородов при температуре, превышающей температуру разложения углеводорода или углеводородов, до изменения массы промежуточного изделия не менее чем на 3%.

6. Способ по любому из пп.1 - 5, отличающийся тем, что промежуточное изделие формируют с пористостью 30 - 70 % об, предпочтительно 35 - 50 % об.

7. Способ по любому из пунктов 1 - 6, отличающийся тем, что промежуточное изделие формуют с пористостью, определяемой следующей зависимостью:

$$\varepsilon_n = \left(1 - \frac{V_{\text{пп}}}{\sum_{i=1}^n \varphi_i K_i} \right) * 100$$

где ε_0 - пористость промежуточного изделия, % об.

φ_i - объемная доля i -го карбида в смеси порошков

$V_{\text{пп}}$ - заданная объемная доля нанопор, в конечном изделии.

$$K_i = 1 - \frac{v M_c \rho_{K_i}}{M_{K_i} \rho_c}$$

где M_c - молекулярная масса углерода, г/моль

M_{K_i} - молекулярная масса i -го карбида, г/моль

ρ_c - плотность углерода, г/см³

ρ_{K_i} - плотность i - го карбида г/см³

v - число атомов углерода в молекуле карбида.

8. Способ по любому из п.1 - 7 , отличающийся тем, что обработку в среде углеводорода или смеси углеводородов осуществляют до изменения массы промежуточного изделия в соответствии со следующей зависимостью:

$$\Delta m = Q (\varepsilon_0 - V_{tr}) / (1 - \varepsilon_0)$$

Δm - относительное изменение массы промежуточного изделия, г/г

ε_0 - пористость промежуточного изделия, % об

V_{tr} - заданное объемное содержание транспортных пор, % об

$$Q = \frac{\rho_c}{\rho_{cm}},$$

где ρ_c - плотность углерода, г/см³

ρ_{cm} - плотность смеси карбидов, г/см³.

9. Способ по любому из п. 1 - 8, отличающийся тем, что промежуточное изделие формуют прессованием.

10. Способ по любому из п.1 - 8 , отличающийся тем, что промежуточное изделие формуют шликерным литьем или шликерным наливом.

11. Способ, по любому из п.1 - 10, отличающийся тем, что в качестве смеси углеводородов используют природный газ.

12. Способ по любому из п.1 -11, отличающийся тем, что обработку в среде углеводородов проводят при температуре 750 - 950 °C.

13. Способ по любому из п.1 - 10, отличающийся тем, что для обработки в среде углеводородов используют, по крайней мере, один из углеводородов из группы, включающей ацетилен, метан, этан, пропан, пентан, гексан, бензол и их производные.

14. Способ по любому из п.1 - 10 или 13, отличающийся тем, что обработку в среде углеводородов проводят при температуре 550 - 1200 °C.

15. Способ по любому из п.1 - 14, отличающийся тем, что химикотермическую обработку осуществляют в среде газообразного хлора.

16. Способ по любому из п.1 - 15, отличающийся тем, что химикотермическую обработку осуществляют при температуре 500 - 1100 °C.
17. Способ по любому из п.1 - 16, отличающийся тем, что карбид или карбиды из которых формуют промежуточное тело, располагают равномерно по его объему.
18. Способ по любому из п.1 - 16, отличающийся тем, что карбид или карбиды, из которых формуют промежуточное тело, располагают неравномерно по его объему.
19. Углеродное хлористое изделие, включающее углеродную основу с нанопорами и транспортными порами, отличающееся тем, что объем транспортных пор составляет 10 -55 %.
20. Изделие по п.19, отличающееся тем, что объем нанопор составляет 15 - 50 %.
21. Изделие по п.19 или 20, отличающееся тем, что нанопоры имеют размер, находящийся в интервале 0,6 - 2,5 нм при этом полуширина распределения любого размера не превышает 10 % от средней величины этого размера.
22. Изделие по любому из п.19 -21, отличающееся тем, что нанопоры в объеме изделия распределены равномерно.
23. Изделие по любому из п.19 -21, отличающееся тем, что нанопоры в объеме изделия распределены неравномерно.

РЕФЕРАТ ИЗОБРЕТЕНИЯ
“Способ получения пористого углеродного изделия
и пористое углеродное изделие, полученное этим способом”

Изобретение относится к получению пористых углеродных материалов, содержащих два вида пор - поры с размером более 100 нм, обеспечивающие транспорт целевого компонента к порам, активно участвующим в процессе адсорбции, и поры размером менее 10 нм, обеспечивающие собственно адсорбирующую способность.

Сущность изобретения заключается в том, что в способе, включающем формование заготовки с транспортной пористостью и образование в ней нанопористости в ходе термохимической обработки, условия формования заготовки с транспортной пористостью выбирают так, чтобы создать изделия с заданным размером нанопор, их распределением в объеме изделия и объемом пор .

Исходя из теоретических и экспериментальных данных найдены параметры для создания изделия с регулируемой нанопористостью, а именно : тип карбида, величина пористости, количество вводимого при формировании пироуглерода.

Изделие, полученное способом, согласно изобретению, имеет дискретный размер одного или нескольких типов нанопор в интервале 0,6 - 2,5 нм с отклонением от среднего значения для каждого из размеров не более 10 %. Возможны варианты с равномернораспределенной и неравномернораспределенной в объеме нанопористостью.

2с.п.ф-лы, 21з.п.ф-лы, 1 табл.

THIS PAGE BLANK (USPTO)